# WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Buro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

D01F 9/00, 6/46, 6/92, C08J 5/18 // C08L

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/19599

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

27. Juni 1996 (27.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/IB95/01142

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. December 1995 (20.12.95)

IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 44 46 054.6 195 13 235.1

22. December 1994 (22.12.94) DE 7. April 1995 (07.04.95)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, KR, SG, US, curopäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE).

(72) Erfinder: und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖRCKS, Jürgen [DE/DE]; Heckenweg 4, D-46459 Rees (DE). POMMERANZ, Winfried [DE/DE]; Ernteweg 8, D-32130 Enger (DE). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Spillingscher Weg 51, D-46446 Emmerich (DE).
- (74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siewerdtstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).
- (54) Title: TECHNICAL AND NON-TECHNICAL TEXTILE PRODUCTS AND PACKAGING MATERIALS
- (54) Bezeichnung: TECHNISCHE UND NICHTTECHNISCHE TEXTILE ERZEUGNISSE SOWIE VERPACKUNGSMATERIALIEN

#### (57) Abstract

The invention concerns technical and non-technical textile articles and packaging materials produced from renewable raw materials which are fully biodegradable and have very good mechanical properties. The articles in question are manufactured from an extrudate, a thermoplastic starch and, if required, a biologically degradable polymer mixture based on thermoplastic starch. Threads or fibres produced in this way are drawn using a standard process to improve their strength. The fibres can be used in the production of fabrics of all kinds with open, semi-densely or densely packed structures.

#### (57) Zusammenfassung

Es werden technische und nichttechnische textile Erzeugnisse sowie Verpackungsmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen zu Verfügung gestellt, die vollständig biologisch abbaubar sind und sehr gute mechanische Eigenschaften besitzen. Die genannten Erzeugnisse werden aus einem Extrudat, einer thermoplastisch verarbeitbaren Stärke und gegebenenfalls einer biologisch abbaubaren Polymermischung auf Basis einer thermoplastischen Stärke hergestellt. Beispielsweise so hergestellte Fäden werden zur Erhöhung ihrer Festigkeit in einem in der Kunststoffindustrie üblichen Verfahren verstreckt. Die Fäden bzw. Fasern eignen sich für die Herstellung von Geweben jeder Art mit offenen, halbdichten oder dichten Strukturen.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osserreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Beigien	GN	Guines	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungara	NZ	Neusceland
BJ	Benin	Œ	bland	PL	Polen
BR	Brasilien	rr	Italien	PT	Portugai
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	\$D	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	81	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	u	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Мовасо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
<b>ES</b>	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
Fi	Fixeland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

WO 96/19599 PCT/IB95/01142

- 1 -

Technische und nichttechnische textile Erzeugnisse sowie Verpackungsmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft textile Erzeugnisse sowie Verpackungsmaterialien, Verfahren zu deren Herstellung sowie diverse technische wie nichttechnische Verwendungen der textilen Erzeugnisse.

Textilien, Textilverbundstoffe, sowohl aus dem technischen wie auch aus dem nichttechnischen Anwendungsgebiet sowie Verpackungsmaterialien und dgl. werden sowohl aus natürlichen Rohstoffen gefertigt, wie auch aus halbsynthetischen und vollsynthetischen Rohstoffen, wie z.B. Kunststoffen.

Nebst dem gewichtigen Argument der sogenannten Hautverträglichkeit im Zusammenhang mit Bekleidungstextilien sowie Hygieneartikeln wird vermehrt auch das Argument der biologischen Abbaubarkeit laut, damit insbesondere sogenannte Einwegprodukte bzw. sogenannte Wegwerfartikel problemlos entsorgt werden können. Dabei handelt es sich beispielsweise um Hygieneartikel, Einlagestoffe, Watte, Netze, Vliese und dgl. Bei diesen Produkten wird teilweise die relativ teure Baumwolle oder halbsynthetische Materialien, wie Zellstoff, Viskose, usw. verwendet, währenddem vollsynthetische Materialien aufgrund schlechter Hautverträglichkeit, weniger gefragt sind. Nebst der Tatsache, dass die biologische Abbaubarkeit von natürlichen Rohstoffen normalerweise ausreichend ist, fällt daneben aber negativ ins Gewicht, dass in der Regel die mechanischen Eigenschaften dieser Materialien nicht eben überragend sind. Die wesentlich bessere mechanische Eigenschaften aufweisenden synthetischen Rohstoffe bieten aber

WO 96/19599 PCT/IB95/01142

- 2 -

aufgrund schlechter Hautverträglichkeit und schlechter Abbaubarkeit keine Lösung für die gestellte Problematik.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung textile Rohstoffe für technischen und nichttechnischen Einsatz sowie zur Verwendung als Verpackungsmaterialien zu schaffen, welche gute biologische Abbaubarkeit aufweisen, gegebenenfalls gut hautverträglich sind und über mindestens akzeptable mechanische Eigenschaften verfügen.

Aus dem Stand der Technik ist beispielsweise die Herstellung von Chemiefasern bekannt, aus welchen textile Rohstoffe gefertigt werden können. Bei der Herstellung dieser Chemiefasern werden diese direkt aus einer Schmelze oder über mehrere Zwischenschritte zu Fäden versponnen und anschliessend zur Erhöhung der Festigkeit verstreckt. Aus der Kunststoffindustrie ist ferner das Recken von synthetischen, thermoplastischen Werkstoffen bekannt. Jedoch alle diese bekannten Kunststoffasern enthalten wesentliche Anteile, welche nicht vollständig biologisch abbaubar sind, insbesondere diejenigen Bestandteile, welche zur Erzielung bestimmter Eigenschaften, wie insbesondere mechanischer Eigenschaften beigefügt werden.

Es ist daher eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung Rohmaterialien, wie insbesondere Fäden, Fasern, Monofile und dgl. für die Herstellung von textilen Rohstoffen zu schaffen, welche gute biologische Abbaubarkeit aufweisen, gegebenenfalls gut hautverträglich sind und über mindestens akzeptable mechanische Eigenschaften verfügen.

Erfindungsgemäss werden textile Erzeugnisse, sowohl für technischen wie nichttechnischen Einsatz sowie Verpackungsmaterialien vorgeschlagen gemäss dem Wortlaut, insbesondere nach Anspruch 1.

- 3 -

Weiter wird ein Verfahren zur Herstellung von hochfesten Fäden, Fasern sowie Monofile und dgl. gemäss dem Wortlaut, insbesondere nach Anspruch 9 vorgeschlagen.

Vorgeschlagen wird, dass textile Erzeugnisse sowohl für technischen wie nichttechnischen Einsatz, Verpackungsmaterialien sowie die dazu notwendigen Ausgangsmaterialien wie Fäden, Fasern, Monofile, Vliese, Watten, Gewebe, Netze und dgl. thermoplastisch verarbeitbare Stärke und/oder mindestens eine Polymermischung enthalten, welche auf thermoplastisch verarbeitbarer Stärke basiert.

Aus der WO90/05161 ist es bekannt, thermoplastisch verarbeitbare Stärke oder kurz thermoplastische Stärke aus nativer Stärke unter Zuhilfenahme eines plastifizierenden Materials, zu erzeugen. Dabei ist es wesentlich, dass die Destrukturierung und Plastifizierung der nativen Stärke weitgehendst unter Ausschluss von Wasser erfolgt, d.h., dass bei der Herstellung der thermoplastischen Stärke der Wassergehalt deutlich unter 5 Gew. % liegt, vorzugsweise unterhalb 1 - 2 Gew. %, bezogen auf das Gewicht der Mischung Stärke/Plastifizierungsmittel. Als Plastifizierungsmittel eignen sich insbesondere Glyzerin und Sorbitol, jedoch können auch andere Zuschlagsmaterialien verwendet werden, welche einen Löslichkeitsparameter aufweisen, welcher im Bereich des Löslichkeitsparameters der Stärke liegt. Da die Herstellung von thermoplastischer Stärke in der genannten WO90/05161 ausführlich beschrieben ist, wird an dieser Stelle auf eine Wiederholung dieses Standes der Technik verzichtet.

Für die Herstellung der erfindungsgemäss beanspruchten, textilen Erzeugnisse, Verpackungsmaterialien sowie deren Ausgangsrohstoffe eignen sich aber nebst reiner thermoplastischer Stärke auch sogenannte Polymermischungen oder Polymer-

- 4 -

blends, welche nebst thermoplastischer Stärke mindestens eine der nachfolgenden Komponenten enthält:

- ein Polyolefin sowie ein Blockcopolymer als Phasenvermittler,
- ein Polyolefin sowie ein Aethylenacrylatmaleinsäureanhydridcopolymer,
- ein Cellulosederivat, wie ein Celluloseäther, ein
   Celluloseester oder ein Celluloseacetat-Butyratmischester,
- ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer, wie ein aliphatischer Polyester, ein hydrophobes Protein oder Polyvinylalkohol,
- ein aromatischer Polyester und/oder ein Polyestercopolymer, hergestellt aus üblichen Diolen und aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren,
- ein Polyesteramid.

Im Zusammenhang mit Polymermischungen, gerichtet auf thermoplastische Stärke, Polyolefine sowie ein Blockcopolymer als Phasenvermittler sei auf die WO91/16375 verwiesen.

Im Zusammenhang mit der Polymermischung, basierend auf thermoplastischer Stärke, ein Polyolefin sowie ein Aethylenacrylatmaleinsäureanhydridcopolymer wird auf die WO92/20740 verwiesen.

Polymermischungen, bestehend aus thermoplastischer Stärke sowie einen Cellulosederivat sind in der EP-A-542 155 eingehend beschrieben.

Polymermischungen, wiederum basierend auf thermoplastischer Stärke sowie einem biologisch abbaubaren hydrophoben Polymer, sind in der EP-A-596 437 ausführlich dargelegt. WO 96/19599 PCT/IB95/01142

- 5 -

Bei der Lösung geht die Erfindung vom Grundgedanken aus, Rohmaterialien, wie Fäden bzw. hochfeste Fäden, Fasern, Monofile, Flocken und dgl. aus einem Extrudat einer thermoplastisch verarbeitbaren Stärke und/oder gegebenenfalls einer biologisch abbaubaren Polymermischung auf Basis von thermoplastischer Stärke herzustellen. Das so hergestellte, erfindungsgemässe Rohmaterial ist somit vollständig biologisch abbaubar.

Die Kombination von thermoplastischer Stärke mit anderen vorzugsweise polymeren Komponenten zielt darauf hin, die an sich schon relativ guten, mechanischen Eigenschaften der thermoplastischen Stärke weiter zu verbessern, und gegebenenfalls verwendungsgezielt anzupassen. Insbesondere die Kombination von thermoplastischer Stärke mit den obgenannten anderen, vorzugsweise polymeren Mischungspartnern zielt darauf hin, die an sich schon günstigen Eigenschaften der thermoplastischen Stärke verwendungsgerecht weiter zu optimieren. So haben sich insbesondere Polymermischungen, bestehend aus thermoplastischer Stärke und aliphatischen wie auch aromatischen Polyestern, Polyesterurethanen und dgl. als besonders geeignet herauskristallisiert. Gelegentlich handelt es sich bei den Mischungspartnern um für sich allein nicht biologisch abbaubare Polymere, wie beispielsweise aromatische Polyester, welche aber in Kombination mit anderen Mischungspartnern, wie beispielsweise aliphatischen Polyestern und der thermoplastischen Stärke dennoch biologisch abgebaut werden können.

Insbesondere Polycaprolacton, Polyhydroxybuttersäure, Polymilchsäure, Polyhydroxybenzoesäure, Polyhydroxybuttersäure-Hydroxyvaleriansäurecopolymer und ähnliche haben sich als besonders günstige Mischungspartner mit der thermoplastischen

- 6 -

Stärke herauskristallisiert. Zu erwähnen sind insbesondere auch aliphatische Polyester, basierend auf aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, wie beispielsweise Homopolymere oder Copolymere von Polybuthylensuccinat-Adipat und Polyethylensuccinat-Adipat. Weitere Mischungspartner für die thermoplastische Stärke für die Herstellung der erfindungsgemäss definierten textilen Rohmaterialien wie textilen Erzeugnisse sind die nachfolgenden Materialien:

Gelatine, Protein, Zein, Polysaccaride, Cellulosederivate, Polylactide, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyacrylat, Zuckeralkohol, Schellack, Casein, Polyacetal, Polyesterurethan, Copolyester aus aliphatischen Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, Fettsäurederivate, Lecitin, Chitosan, Polyesteramid.

Im weiteren ist es möglich, den erfindungsgemäss definierten Ausgangsmaterialien für die Herstellung der textilen Rohstoffe und Erzeugnisse Naturfasern beizufügen, wie beispielsweise Baumwolle, Wolle, Sisal, Ramie, Leinen oder Flachs.

Selbstverständlich ist es möglich noch weitere Additive bzw. Zuschlagstoffe dem Ausgangsmaterial beizufügen, wie allgemein üblich bei der Herstellung von Fasern, Monofilen, Fäden und dgl.

Beispiele von möglichen und bevorzugten Polymermischungen, welche geeignet sind für die Herstellung von Fasern, Monofilen, Fäden, Folien und dgl. für technische und nichttechnische textile Erzeugnisse sowie für Verpackungsmaterialien sind in der nachfolgend dargestellten Tabelle 1 aufgeführt. Dabei schliessen die sieben angegebenen Beispiele sowohl die Komponenten mit ein, welche für die Herstellung der thermoplastischen Stärke verwendet worden sind, wie auch die mögli-

- 7 -

chen Mischpartner zur thermoplastischen Stärke für die Herstellung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen. Zudem enthält die Tabelle die Verarbeitungsbedingungen und insbesondere den während der Herstellung der Polymermischungen herrschende Wassergehalt im Extruder, welcher durchwegs < als 0,1 Gew.% betrug. Schlussendlich sind in der Tabelle bevorzugte Anwendungsmöglichkeiten der beispielsweise hergestellten Polymermischungen angeführt. Selbstverständlich enthält die Tabelle nur Beispiele, und alle eingangs erwähnten Komponenten sind geeignet für das Mischen mit thermoplastischer Stärke zur Herstellung von Ausgangsmaterialien für technische, nichttechnische textile Erzeugnisse sowie Verpackungsmaterialien.

Tabelle 1 Beispiele

Example	1	2	3	4	5	6	7
Starch %	38,2	24.6	29,2	24,6	30,7	28.0	21.5
Sorbitol %	12,8	8,2	9,4	8,8	9,1	8,8	6,9
Glycerin %	8,5	6,0	6,2	6,0	7,4	6,2	4,1
7TPS %	54,5	35,5	41,1	36,0	43,5	39,5	29,7
H20 %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
¹PLA €		-	-	-	48,8	<b>55</b> .0	•
<sup>4</sup> Polyamid)	40,5	61,2					67,5
<sup>5</sup> Polvester 1		-	55,2	60,6			-
PCL %				-	4,0	2,0	
H20 %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0.1
<sup>7</sup> Extrusion	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40
T *C	220	206	203	210	215	210	220
Pressure bar	6,5	2,5	1,5	1,5	6,2	7,5	0,5
MF1 g/10'	9	13	12,5	13	8,5	8,0	22
Granulat	4 mm_	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
Gra Hb0 %	3,5	3,6	3,4	3,6	3.4	3.4	3,0
Anwendung				<u> </u>			
Blasfolie	÷	+	+	+	+	+	-
Flachfolie	+	+	+	+	+	+	-
Platten	+	+	+	+	+	+	<u>.                                    </u>
Spritzguß	+		+		+	-	<u>-                                      </u>
Fasem	l	+	<u> </u>	+		+	+

'Starch = nativ potatoe starch dried 3,5% H20, Sorbitol = Sorbitol LG DHR 71%ig, Glycerin 99,5%ig;

TPS = thermoplastic starch = starch+sorbitol+glycerin < 0,1 % H20, - Wasseranteil durch Entgasung, nach dem bekannten Verfahren EP 0 397 819 besteht wasserfreie TPS aus Stärke, Sorbitol und Glycerin;

<sup>3</sup>PLA (Polylactic acid resin) = Mitsui Toatsu Chemicals LACEA H 100 MFR 13 190°C 2,16 kg;

\*Polyamid 1 = Bayer BAK 1095 Polyesteramid MFI 2,5 150°C 2,16 kg;

<sup>3</sup>Polyester1 = BASF ZK 242/108 Copolyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen/aromatischen Dioarbonsäuren MVR 3,0 bei 190°C/2,16 kg;

\*PCL (Polycaprolacton) = Union Carbide Tone Polymer P-787 MFI 1.0 125°C 44psi g/10 min;

\*Extrusion Equipment = Werner&Pfleiderer ZSK 40;

- 9 -

Nachfolgend wird die Herstellung eines erfindungsgemäss definierten Rohmaterials, wie beispielsweise eines hochfesten Fadens bzw. von Fasern, geeignet für die Herstellung der textilen Erzeugnisse, beispielsweise näher erläutert.

Die in einem Extruder modifizierten Ausgangsstoffe werden als Folie ausgetragen und in Fäden geschnitten oder direkt als Fåden ausgetragen, zur Erhöhung ihrer Festigkeit verstreckt und anschliessend aufgespult oder in einem In-Line-Verfahren direkt zu Geweben oder dgl. weiterverarbeitet. Die optimalen Verarbeitungstemperaturen der erfindungsgemässen Fäden, insbesondere während des Verstreckens liegen bei ca. 30 bis 40<sup>0</sup>C und sind damit wesentlich niedriger als die von synthetischen thermoplastischen Werkstoffen, deren Verarbeitungstemperatur üblicherweise bei 100°C liegt. Während des Verstreckens bei ca. 30 bis 40°C erhalten die Makromoleküle eine Orientierung, die eine Erhöhung der Reissfestigkeit, Zunahme der Transparenz und eine Erhöhung der Stabilität gegen Einwirken von Wasser und Wasserdampf bewirkt. Ueberraschenderweise nimmt durch diese Behandlung die maximale Reisskraft des Fadens um etwa eine Zehnerpotenz zu im Vergleich zu einem ungereckten Faden mit gleichem Querschnitt.

Die in einem Extruder modifizierte Mischung der Ausgangsstoffe aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke und einer biologisch abbaubaren Polymermischung auf Basis einer thermoplastischen Stärke kann zunächst zu einer Folie verarbeitet, wie beispielsweise in DE-B-42 28 016 beschrieben, und anschliessend in Fäden geschnitten und verstreckt werden, oder direkt in einem In-Line-Verfahren über eine Mehrlochdüse als Einzelfäden extrudiert und direkt anschliessend verstreckt werden. Das Verstrecken der Fäden erfolgt monoaxial bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis maximal 60°C, vorzugsweise jedoch bei 30 bis 40°C an der Luft oder in einem anderen Medi-

um, z.B. in einem Streckbad aus Wasser und/oder Lösungsmittel oder auch in einem anderen gasförmigen Medium. Das Verstreckungs- bzw. Reckverhåltnis liegt im wesentlichen zwischen 1:5 und 1:20, vorzugsweise bei 1:8. Bei der Extrusion der Ausgangsstoffmischung als Folie bieten sich folgende Möglichkeiten der Weiterverarbeitung an: Direkt hinter einer Folienextrusionsanlage (Blas- oder Flachfolie) wird die Folie kontinuierlich In-Line in einzelne Fäden geschnitten, die entstehenden Fäden anschliessend nach den obigen Verfahrensparametern In-Line verstreckt und einzeln als reissfeste Båndchen auf Spulen aufgewickelt. Die so entstandenen biologisch abbaubaren Bändchen können in Bändchenform direkt eingesetzt werden, oder aber auf einer weiteren Maschine ausgehend von den gewickelten Einzelspulen einstufig zu Geweben, Netzen, Textilien oder Seilen weiter verarbeitet werden. Ausserdem lassen sich aus den entstandenen Einzelspulen in einem zweistufigen Verfahren über den Zwischenschritt des Bäumvorganges besagte Gewebe, Netze, Textilien oder Seile herstellen.

Weiterhin kann das Folienausgangsmaterial als Rollenware in einem Arbeitsgang zu Fäden geschnitten, diese In-Line nach obigen Verfahrensparametern verstreckt und zusammen aufgebäumt werden. Die entstehenden Kettbäume, bestehend aus einer Vielzahl von reissfesten Einzelfäden, lassen sich dann in einem weiteren Arbeitsgang zu Geweben, Netzen, Textilien oder Seilen verarbeiten.

Ebenso kann eine nach obigen Verfahrensparametern monoaxial verstreckte Folie als Ausgangsmaterial (als Rollenware) verwendet werden. Diese Folie wird auf einer Maschine in einem Arbeitsgang zu einzelnen reissfesten Fäden geschnitten und zu Geweben, Netzen, Textilien oder Seilen verarbeitet oder als Bändchen einzeln aufgespult.

- 11 -

Nach einer weiteren Verarbeitungsmöglichkeit wird das Folienausgangsmaterial in Rollenform in einem Arbeitsgang zu Fäden geschnitten, nach obigen Verfahrensparametern verstreckt und anschliessend In-Line auf der gleichen Maschine zu Geweben, Netzen, Textilien oder Seilen verarbeitet oder als Bändchen einzeln aufgespult.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemässen Fäden sollen anhand von durchgeführten Folienzugversuchen verdeutlicht werden. Ein Folienstreifen, hergestellt aus einem biologisch abbaubaren Werkstoff aus einer thermoplastischen Stärke und einem abbaubaren aliphatischen Polyester (BIOFLEX BF 102) mit den Abmessungen Länge/Breite/Dicke von 50 mm/2 mm/0.025 mm wurde im Verhältnis 1:8 bei einer Temperatur von 35°C verstreckt. Während mehrerer Zugversuche wurde festgestellt, dass die Reissfestigkeit bzw. Zugfestigkeit dieses Folienstreifens bei einer aufgebrachten Reisskraft von 12,8 bis 14,8 N zwischen 216 und 250 N pro mm<sup>2</sup> liegt. Demgegenüber beträgt die Reissfestigkeit eines vergleichsweise getesteten nicht verstreckten Folienstreifens bei einer Reisskraft von 1,3 bis 1,9 N nur ca. 25,1 bis 38,1 N pro mm<sup>2</sup>. Folgende durchgeführte Folienzugversuche 1 und 2 verdeutlichen diese Ergebnisse anhand der jeweils dazugehörigen Diagramme 1 und 2 (Fig. 1 und 2) für verstreckte Fåden, wobei h die Probendikke,  $A_O$  die Probenquerschnittsfläche,  $F_{max}$  die maximale Reisskraft des Probensteifens,  $\delta_{ extsf{max}}$  die maximale Reissfestigkeit, bezogen auf die Probenquerschnittsfläche, S-(Fmax) der Dehnungsbetrag der Probe in mm und  $\epsilon$ -  $(F_{max})$  die Dehnung in \$der ursprünglichen Messlänge sind. Der Vergleichsversuch 3 zeigt anhand des Diagrammes 3 (Fig. 3) die Ergebnisse bei Zugbeanspruchung nicht verstreckter Fäden, wobei zusätzlich die Zugkraft, bei der die Dehnung beginnt (FDehnung) und die dabei wirkende Streckspannung ermittelt wurden.

# **SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)**

1. Folienzugversuch mit verstreckter Folie (Fig. 1).

Versuchsparameter:

Probenbreite = 2 mm

Messlänge = 50 mm (entspricht Abstand

der Druckplatten)

Vorkraft bei Beginn der

Messung = 0.2 NBruchkriterium = 2 N

Geschwindigkeit bis

Vorkraft = 500 mm/min Průfgeschwindigkeit = 500 mm/min

Alle drei Proben wurden bei einer Temperatur von 35°C im Verhältnis 1:8 verstreckt.

#### Versuchsergebnisse

Nr.	h mm	A <sub>O</sub> mm <sup>2</sup>	F-max N	δ-max N/mm <sup>2</sup>	s-(F <sub>max</sub> ) mm	€-(F <sub>max</sub> ) %
1	0,027	0,054	12,765	236,389	26,20	52,39
2	0,028	0,056	13,748	245,500	25,74	50,88
3	0,030	0,060	13,027	217,117	27,75	55,50

2. Folienzugversuch mit verstreckter Folie (Fig. 2).

# Versuchsparameter:

Die Versuchsparameter entsprechen denen des 1. Folienzugversuchs.

# Versuchsergebnisse

Nr.	h mm	A <sub>O</sub>	F- <sub>max</sub> N	δ-max N/mm <sup>2</sup>	s-(F <sub>max</sub> ) mm	ε-(F <sub>max</sub> ) %
	<b></b>					
1	0,028	0,056	13,893	248,089	26,51	52,49
2	0,032	0,064	13,866	216,656	27 <b>,74</b>	55,00
3	0,028	0,056	14,015	250,268	26,24	51,87
4	0,031	0,062	14,760	238,065	26,67	53,33

**SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)** 

3. Folienzugversuch mit ungestreckter Folie (Fig. 3).

# Versuchsparameter:

Die Versuchsparameter entsprechen denen des 1. Folienzugversuchs.

### Versuchsergebnisse

Nr.	Kennung-22 Bemerkung	,	h m	A <sub>O</sub> mm <sup>2</sup>	F-max N	δ~max N/mm <sup>2</sup>
1	Längsausdeh	nung 0	,025	0,050	1,257	25,14
2	Längsausdeh	nung 0	, 025	0,050	1,906	38,120
Nr.	S-(P <sub>max</sub> )	€- (F <sub>max</sub>	) F <sub>j</sub>	Dehnung N	Strecks	•
1	209,58	419,17		0,85	17	
2	267,92	535,84		1,05	21	

Wie die Versuche zeigen, können die erfindungsgemässen Fasern bzw. Fäden mit Hilfe eines sonst bei der Herstellung von Chemiefasern üblichen Streckverfahrens bearbeitet werde. Das Verstrecken der Fäden ist bereits bei 35°C sehr effektiv und verbessert die Reissfestigkeit beträchtlich. Ferner kann die gesamte Herstellung der Fäden einschliesslich des Verstrekkens in einem kontinuierlichen und einstufig ablaufenden Verfahren erfolgen. Die erfindungsgemässen Fäden bzw. Fasern aus vollständig biologisch abbaubaren Werkstoffen eignen sich beispielsweise bei deren Herstellung als Bändchen und/oder Monofile als Endprodukt für Anwendungen in Landschafts- und Gartenbau (Pflanzenbändchen o.ä.), als Verpackungsmaterial (Verpackungsschnüre und -bänder o.ä.) oder als Zwischenprodukt auf Kettbäumen oder Einzelspulen zur Weiterverarbeitung zu vollständig biologisch abbaubaren Netzen, Geweben, Textilien oder Seilen. Ferner können besonders feste, vollständig biologisch abbaubare Fasern und/oder Seile durch Verdrillen oder Flechten der Bändchen/Monofilen hergestellt werden. Diese besonders festen Bånder und/oder Seile lassen sich zu Netzen, Geweben und Textilien aller Art weiterverarbeiten.

Anwendungen für Produkte dieser Art sind beispielsweise:

- Verpackungssäcke (Raschel- bzw. Netzsäcke usw.) mit offenen oder halbdichten oder dichten Strukturen für, z.B. Kartoffeln, Zitrusfrüchte, Zwiebeln, usw., Spielzeug, Haushaltwaren sowie andere Produkte aller Art,
- Leichtschutzzäune für Bäume oder Pflanzen aller Art bei Aufforstungen/Neupflanzungen im Forstbereich oder Gartenbau, z.B. gegen Wildverbiss oder als Erosionsschutz,

- Fliegenschutznetze für Türen und Fenster oder Moskitonetze,
- Baumverpackungen (z.B. Tannenbäume usw.) und Netze für Wurzelballen im Garten- und Landschaftsbau,
- reissfeste Abfallsäcke,
- Filtergewebe aller Art,
- schweissbare Banderolierungen in Form von Aufreissbanderolen, Umreifungsbanderolen o.ä.,
- Netze im Sportbereich (Badminton, Tischtennis, Volleyball o.å.),
- Gittergewebe für Heimtierhaltung, z.B. Kaninchenställe, Taubenverschläge usw.,
- Schutznetze aller Art, z.B. für Personenschutz, Steinschlagschutz, Erosionsschutz, auch im Weinbergbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau,
- Netzrollenware für Baumärkte usw. (Heimwerkerbedarf),
- Produkte für Fischzucht und Fischerei/Binnenfischerei,
- Textilien aller Art, z.B. Tischdecken, Windschutz, Sonnenschutz, Abdeckplanen, Markisen, usw.,
- Agrotextilien, z.B. Bodenabdeckungen zur Ernteverfrühung, Wind- und Sonnenschutz,
- Fasern als Trockenvlies (air layed paper),

- thermobonded Vliesstoffe,
- textiles Verpackungsband, z.B. für Kartonumreifung, Palettenumreifung usw.,
- Schutzkleidung oder Einwegkleidung in Reinsträumen, z.B. Hauben, Handschuhe, Schuhüberzüge, Overalls und Kittel.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für die erfindungsgemässen Fäden im textilen Bereich ist deren Verarbeitung zu Windelprodukten. Eine solche vollständig biologisch abbaubare Windel kann wie folgt aufgebaut sein.

Die äussere Hülle bildet eine biologisch abbaubare Folie, wie sie beispielsweise in DE-B-42 28 016 beschrieben ist, die auf eine weiche Zellstoffschicht aufkaschiert ist. Weitere weiche Zellstoffschichten, die SAP-Produkte (Superabsorber als Stärkepfropfpolymere) enthalten und stark wasseraufsaugend eingestellt sind, werden eingebracht. Der Innenkern besteht aus einem Vlies aus bioabbaubarem Material. Die Windel in dem vorbezeichneten Aufbau kann mit hoher Produktionsgeschwindigkeit hergestellt werden, weil die Vorprodukte als Rollenware vorliegen und das Zusammenbringen der einzelnen Schichten durch Siegelvorgänge erfolgt. Durch z.B. Stanzen wird die Windelform und -grösse aus dem Rollenmaterial hergestellt. Die Fixierung der Ränder und der Gummifäden am elastischen Bein- und Bauchabschluss erfolgt durch eine Heissiegelung. Haftklebestreifen oder Klettverschlüsse werden zur Befestigung des Windelvorderteils mit dem Rückenteil verwendet.

Die erfindungsgemässen Fäden bzw. Fasern können auch selbst als lockere Materialien wie Spinnfasern oder Filamentfasern hergestellt und zu Vliesstoffen, Filzen und Textilverbunden verarbeitet werden. Die Verfestigung der Faservliese erfolgt durch Vernadeln, Vermaschen, Verwirbeln, Schmelzen oder Siegeln der Fasern. Die Vliese können auch durch zusätzliche Fäden, Gewebe oder Gewirke verstärkt werden, z.B. gleichartigen oder ungleichartigen abbaubaren Materialien, wie z.B. Cellulosefasern, Pflanzenfasern aus Baumwolle, Kapok, Sisal, Flachs, Hanf, Jute, Kenaf, Ramie, Kokos und Fasern aus Wolle oder Seide. Diese vorgenannten Vliese, Filze und Textilverbunde können verwendet werden zur Herstellung von Filtern, Kunstleder, Wegwerfartikeln wie Staubtücher, Putztücher, Windeln, als Isoliermaterial für technische oder Konfektionstextilien, wie z.B. Schutzkleidung.

Weitere Textilien, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren sind beispielsweise linienförmige Gebilde wie Garne, Leinen, Bindfäden, Schnüre, Seile, Zwirn; flächenförmige Gebilde wie Klebewaren, Filze, Nadelfilze, Wirk- und Strickwaren oder voluminöse Gebilde wie Flocken, Watten, Filtermatten und Polierwatten.

### Patentansprüche:

- 1. Textile Erzeugnis für technische sowie nichttechnische Verwendung, enthaltend thermoplastische Stärke und/oder mindestens eine Polymermischung, thermoplastische Stärke enthaltend.
- 2. Textiles Erzeugnis für die Verwendung als Verpackungsmaterial, enthaltend thermoplastische Stärke und/oder mindestens eine Polymermischung, thermoplastische Stärke enthaltend.
- 3. Textiles Erzeugnis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke Glyzerin, Sorbitol und/oder Mischungen davon als Plastifiziermittel bzw. als Weichmacher enthält.
- 4. Textiles Erzeugnis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung nebst thermoplastischer Stärke mindestens eine der nachfolgenden Komponenten enthält:
- ein Polyolefin sowie ein Blockcopolymer als Phasenvermittler.
- ein Polyolefin sowie ein Aethylenacrylatmaleinsäureanhydridcopolymer,
- ein Cellulosederivat, wie insbesondere ein Celluloseester, Celluloseäther oder ein Celluloseacetatbutyratmischester,
- ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer, wie
  - ein aliphatischer Polyester, wie Polycaprolacton,
     Polyhydroxybuttersäure, ein Polyhydroxybuttersäure Hydroxyvaleriansäurecopolymer und/oder Polymilchsäure,

- ein aliphatischer Copolyester auf Basis Polyglyconsäure, Polymilchsäuren, Polyhydroxybuttersäuren,
  Polycaprolactone, Polyhydroxybenzoesäuren,
  Polyesterpolyurethan,
- Polyester aus aliphatischen Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren,
- ein hydrophobes Protein, wie Zein, und/oder
   Polyvinylalkohol, nicht 100%-tig hydrolisiert.
- 5. Textiles Erzeugnis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung nebst thermoplastischer Stärke mindestens eine der nachfolgenden Komponenten enthält:

Gelatine, Polysaccaride, Polylactid, Polyvinylacetat, Polyacrylat, Zuckeralkohol, Schellack, Casein, ein Fettsäurederivat, Lecitin, Chisotan, Xantan und/oder ein Polyesteramid.

- 6. Textiles Erzeugnis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke und/oder die Polymermischung, enthaltend thermoplastische Stärke, mindestens eines der nachfolgenden Additive enthält:
- einen natürlichen Farbstoff, ein Hydrophobierungsmittel, ein Emulgator, Guar Gum, ein Vernetzungsmittel, ein Füllstoff und/oder ein Quell- oder Plastifiziermittel.
- 7. Textiles Erzeugnis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke und/oder die Polymermischung, enthaltend thermoplastische Stärke, mit einer natürlichen Faser versetzt ist, wie Baumwolle, Wolle, Sisal, Ramie, Flachs oder Leinen.
- 8. Textiles Erzeugnis, im wesentlichen bestehend bzw. gefertigt aus Fasern, Fåden, Vliesen, Folien, Flocken, Watte, ei-

nem Gewebe, einem Netz, einem Filz, und dgl., und Kombinationen davon, welche wenigstens teilweise aus thermoplastischer Stärke und/oder einer Polymermischung, thermoplastische Stärke enthaltend, gefertigt ist (sind).

- 9. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Fasern, Monofilen und dgl. für die Herstellung eines textilen Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass thermoplastische Stärke und/oder eine Polymermischung, basieren auf thermoplastischer Stärke, gemäss den in der Textiltechnik bekannten Verfahren extrudiert und entsprechend verarbeitet wird.
- 10. Verfahren zur Herstellung hochfester Fäden, wenigstens teilweise bestehend aus nachwachsenden Rohstoffen, wie insbesondere thermoplastischer Stärke, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:
- a) kontinuierliches Extrudieren einer thermoplastisch verarbeitbaren Stärke und gegebenenfalls einer biologisch abbaubaren Polymermischung auf Basis thermoplastischer Stärke als Folie,
- b) Zerschneiden der Folie in Fåden,
- c) Verstrecken der Fåden mit einem Streckverhåltnis von 1:4 bis 1:20, und
- d) Aufspulen der Fåden und gegebenenfalls Weiterverarbeitung zu Geweben oder dgl.
- 11. Verfahren zur Herstellung hochfester Fäden, wenigstens teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen, wie insbesondere aus thermoplastischer Stärke, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:
- a) kontinuierliches Extrudieren einer thermoplastisch verarbeitbaren Stärke und gegebenenfalls einer biologisch

- abbaubaren Polymermischung auf Basis thermoplastischer Stärke als Faden,
- b) Verstrecken der Fåden mit einem Streckverhåltnis von 1:4 bis 1:20, und
- c) Aufspulen der Fäden und gegebenenfalls Weiterverarbeitung zu Geweben oder dgl.
- 12. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 oder
- 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verstrecken bei Temperaturen unter 60°C, vorzugsweise bei 30 bis 40°C erfolgt.
- 13. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 bis
- 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verstrecken in einem gasförmigen oder flüssigen Medium erfolgt.
- 14. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Fäden in Luft oder Wasser verstreckt werden.
- 15. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 bis
- 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstreckung monoaxial erfolgt.
- 16. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 bis
- 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte a)
- bis d) bzw. a) bis c) kontinuierlich und einstufig ablaufen.
- 17. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 bis
- 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Fäden kontinuierlich und einstufig direkt zu Geweben oder dgl. weiterverarbeitet werden.
- 18. Verwendung hochfester Fäden nach einem der Ansprüche 10 bis 17 als Endprodukt, im Landschafts- und Gartenbau und/oder

als Verpackungsmaterial oder zur Herstellung vollständig biologisch abbaubarer Netze, Gewebe, Filze, Vliese, Flocken, Watten, Textilien oder Seile mit offenen, halbdichten oder dichten Strukturen.

- 19. Verwendung des textilen Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung von Hygieneartikeln, wie Windeln, Binden, Inkontinenzprodukten sowie Betteinlagen.
- 20. Verfahren zur Herstellung eines Hygieneartikels, wie insbesondere einer Windel, Binde, eines Inkontinenzproduktes oder einer Betteinlage, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Vlies, im wesentlichen bestehend aus Fasern, hergestellt aus thermoplastischer Stärke und/oder einer Polymermischung, basierend auf thermoplastischer Stärke, eine Schicht aus Celluloseflocken bzw. eine weiche Cellstoffschicht aufgetragen wird, nachfolgend gegebenenfalls ein weiteres Cellulosevlies aus Trockenpapier sowie eine Flocken- oder Watteschicht aus einer Polymermischung im wesentlichen bestehend aus thermoplastischer Stärke oder einer Mischung, basierend auf thermoplastischer Stärke sowie schliesslich eine Deckschicht, wiederum bestehend im wesentlichen aus thermoplastischer Stärke und/oder einer Polymermischung, basierend auf thermoplastischer Stärke.

### GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 30. Mai 1996 (30.05.96) eingegangen ; ursprüngliche Ansprüche 1 und 2 durch geänderte Ansprüche 1 und 2 ersetzt ; alle weitere Ansprüche unverändert (1 Seite)]

- 1. Textiles Erzeugnis für technische sowie nichttechnische Verwendung, enthaltend thermoplastische Stärke und/oder mindestens eine Polymermischung, thermoplastische Stärke enthaltend, wobei die thermoplastische Stärke erhältlich ist durch Destrukturieren resp. Plastifizieren von nativer Stärke unter Zuhilfenahme mindestens eines Plastifiziermittels bei gleichzeitiger Reduktion des Wassergehaltes auf unter 5 Gew%, bezogen auf die Mischung Stärke/Plastifiziermittel.
- 2. Textiles Erzeugnis für die Verwendung als Verpackungsmaterial, enthaltend thermoplastische Stärke und/oder mindestens eine Polymermischung, thermoplastische Stärke enthaltend, wobei die thermoplastische Stärke erhältlich ist durch Destrukturieren resp. Plastifizieren von nativer Stärke unter Zuhilfenahme mindestens eines Plastifiziermittels bei gleichzeitiger Reduktion des Wassergehaltes auf unter 5 Gew%, bezogen auf die Mischung Stärke/Plastifiziermittel.
- 3. Textiles Erzeugnis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke Glyzerin, Sorbitol und/oder Mischungen davon als Plastifiziermittel bzw. als Weichmacher enthält.
- 4. Textiles Erzeugnis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung nebst thermoplastischer Stärke mindestens eine der nachfolgenden Komponenten enthält:
- ein Polyolefin sowie ein Blockcopolymer als Phasenvermittler.
- ein Polyolefin sowie ein Aethylenacrylatmaleinsäureanhydridcopolymer, GFÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

- 25 -

### IN ARTIKEL 19 GENANNTE ERKLÄRUNG

Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Vorschlägen bekannt, gemäss welchen basierend auf Stärke textile Erzeugnisse bzw. Fasern und dergleichen hergestellt werden. So wird in der EPA 541 050 vorgeschlagen, Stärkefasern nach dem Schmelzspinnverfahren herzustellen, wobei dazu u.a. modifizierte und/oder nichtmodifizierte Stärke verwendet wird. Unter modifizierter Stärke werden einerseits destrukturierte Stärken verstanden sowie andererseits chemisch modifizierte Stärken. Diese Stärkekomponenten werden mit einer Reihe weiterer Polymerkomponenten gemischt und mittels dem erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verfahren zu Fasern verarbeitet.

In der WO 93-07213 wiederum wird ein Polymerblend vorgeschlagen, bestehend aus Stärke und Polyester, wobei die verwendeten Polyester sehr hydrolyseempfindlich sind. aus diesem Grunde wird vorgeschlagen, sowohl Stärke wie alle Zuschlagstoffe und Additive möglichst auf unter 1% Restfeuchte zu trocknen, was zur Folge hat, dass die verwendete Stärke im Compoundierverfahren nicht destrukturiert oder thermoplastifiziert wird, sondern als zerfallsförderndes Additiv verwendet wird.

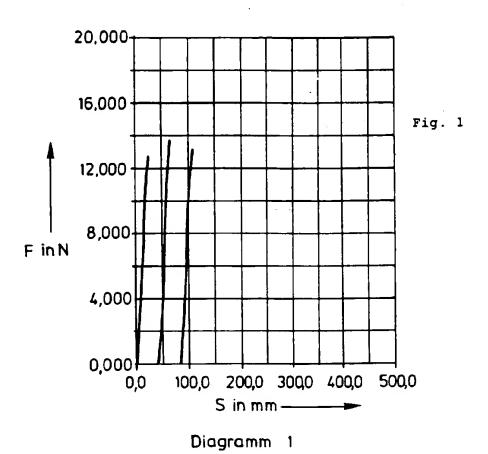
In der WO 92-02595 wiederum wird ein Verfahren zur Behandlung von Stärke in einem Extruder oder im Spritzgussbereich beschrieben. Dabei ist es allerdings wichtig, dass der Wassergehalt in der Stärke im Extruder oder der Spritzgussmaschine in einem Bereich von 5-20 Gew% liegt, welcher Wassergehalt erst unmittelbar vor dem Austreiben aus dem Extruder oder der Spritzgussmaschine auf unter 3 Gew% reduziert wird.

In den beiden japanischen Patentschriften JP-A-04 146 217 sowie JP-A-03 027 109 werden Stärke als Additiv zur Herstellung

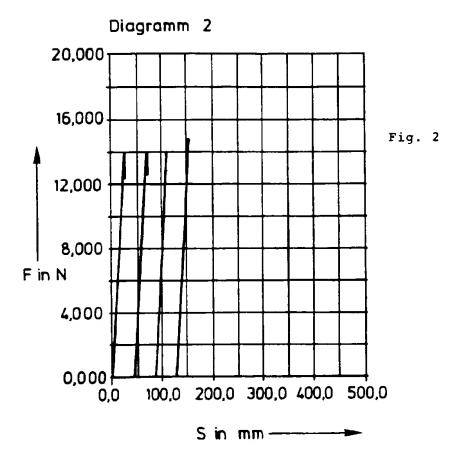
- 26 -

von Polymermischungen für die Herstellung von Fasern vorgeschlagen. Im einen Dokument betrifft dies ein Polyäthylenblend mit Stärke als Additiv und im anderen Dokument wird getrocknete Stärke als biologisch abbaubare, zerfallsfördernde Blendkomponente vorgeschlagen.

In sämtlichen obgenannten Dokumenten wird native, chemisch modifizierte Stärke oder destrukturierte Stärke vorgeschlagen für die Herstellung von Polymermischungen oder von Fasern, Monofilen und dergleichen, unter anderem für die Verwendung in textilen Erzeugnissen. In der Praxis hat es sich gezeigt, dass Stärke als textiler Rohstoff eher ungeeignet ist, weshalb auch Stärke bis heute für textile Anwendungen kaum Verwendung gefunden hat. Wie in der vorliegenden internationalen Patentanmeldung vorgeschlagen, ist es deshalb äusserst wichtig, dass für textile Anwendungen bzw. für die Herstellung von Polymermischungen unter anderem enthaltend Stärke für textile Anwendungen von thermoplastischer Stärke ausgegangen wird. Bei thermoplastischer Stärke ist es ja bekanntlich wesentlich, dass bei deren Herstellung ein geeignetes Plastifiziermittel verwendet wird, welches in der Schmelze mit der nativen Stärke gemischt wird, wobei gleichzeitig der Wassergehalt auf unter 5 Gew% reduziert wird. Und dies nicht erst unmittelbar vor Ausstossen der Polymerschmelze aus einem Extruder oder Kneter, sondern bereits bei der thermoplastischen Umwandlung der Stärke bzw. während dem Mischen der Stärke mit dem Plastifiziermittel in der Schmelze. Liegt die Stärke nicht in Form von thermoplastischer Stärke vor, so können nicht die üblicherweise in der textilen Industrie oder in der Verpackungsindustrie geforderten Eigenschaften an Rohstoffe erfüllt werden.

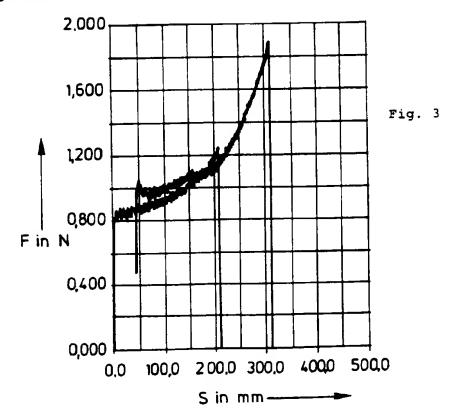


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

# Diagramm 3



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

PCT/IB 95/01142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F9/00 D01F6/46 //C08L3:02 D01F6/92 C08J5/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 D01F C08J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base committed during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-6,8,9, EP,A,0 541 050 (INVENTA AG) 12 May 1993 X 11-16. 18-20 see the whole document 1,2,4,8, WO,A,93 07213 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND X 9,18-20 COMPANY) 15 April 1993 see the whole document 1-3,5,6, WO,A,92 02559 (CERESTAR HOLDING BV) 20 X 8.9 February 1992 see the whole document -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. l XI X "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cated to understand the principle or theory underlying the Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to sevolve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document but published on or after the international filing date 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person shilled in the art. "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclorure, use, exhibition or other mean; "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed '&' document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 1 9 -04- 1996 10 April 1996 Authorized officer Name and mailing address of the ISA Buropean Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ruswift Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo si, Fax: (+31-70) 340-3016 Tarrida Torrell, J

Porm PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Internatió Application No PCT/IB 95/01142

1000	400) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PC1/1B 95/01142
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 92-222334 & JP,A,04 146 217 ( TORAY IND INC) , 20 May 1992 see abstract	1,2,4,6, 8,9,18
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 91-082832 & JP,A,03 027 109 ( HAGIHARA KOGYO KK) , 5 February 1991 see abstract	10,17,18
A	EP,A,O 542 155 (TOMKA IVAN) 19 May 1993 cited in the application see the whole document	1-20
A	EP,A,0 596 437 (FLUNTERA AG) 11 May 1994 cited in the application see the whole document	1-20
A	WO.A.90 05161 (TOMKA IVAN) 17 May 1990 cited in the application see the whole document	1-20
A	WO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31 October 1991 cited in the application see the whole document	1-20
A	WO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26 November 1992 cited in the application see the whole document	1-20

Internation Application No PCT/IB 95/01142

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family Publication member(s) date		
EP-A-0541050	12-05-93	DE-A- 4136694		
		AU-B- 65643		
		AU-B- 2818192		
		CA-A- 208234		
		FI-A- 92496		
		JP-A- 523971		
		ZA-A- 920858	7 24-05-93	
WO-A-9307213	15-04-93	US-A- 521964		
NO // 300/220		AU-B- 275159		
		AU-B- 276299		
		WO-A- 930719		
		US-A- 529598	5 22-03-94	
WO-A-9202559	20-02-92	AT-T- 13183		
MO-V-2FOF202		DE-D- 6911567		
		EP-A- 049505		
		JP-T- 550168		
		US-A- 527577	4 04-01-94	
EP-A-0542155	19-05-93	AU-B- 283639	2 20-05-93	
EL-W-0345132	25 00 50	CA-A- 208205		
		HU-A- 6499		
		JP-A- 620704		
		US-A- 528005	5 18-01-94	
EP-A-0596437	11-05-94	DE-A- 423753	5 11-05-94	
EP-N-0330437	22 00 0.	BR-A- 930447		
		CN-A- 108822	6 22-06-94	
WD-A-9005161	17-05-90	AT-T- 12143	2 15-05-95	
MO-W-2002IOI	27 00 50	AU-B- 62093	4 27-02-92	
		AU-B- 442798		
		CA-A- 200158		
		DE-D- 5890919	1 24-05-95	
		EP-A- 039781		
		GR-B- 100044		
		HU-B- 21058		
		JP-B- 706495		
		JP-T- 350211	3 16-05-91	

Internatió Application No PCT/IB 95/01142

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	
WO-A-9005161		KR-B- NO-B- US-A-	9505508 176401 5362777	24-05-95 19-12-94 08-11-94
WO-A-9116375	31-10-91	CH-A- AU-B- AU-B- EP-A-	680590 637685 7481591 0479964	30-09-92 03-06-93 11-11-91 15-04-92
	26 11 02	HU-B- JP-T-	212028 4506832 4116404	29-01-96 26-11-92
WO-A-9220740	26-11-92	DE-A- AT-T- AU-B- DE-D- EP-A- HU-A,B	113635 1670592 59200729 0539544 68437	15-11-94 30-12-92 68-12-94 05-05-93 28-06-95
		JP-T- US-A-	6500149 5314934	06-01-94 24-05 <b>-</b> 94

Porm PCT/ISA/218 (pelant family makes) (July 1993)

PCT/IB 95/01142

A. KLASSIPIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 D01F9/00 D01F6/46 D01F6/92 //C08L3:02 C08J5/18 Nach der Interactionalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recharchiserter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

1PK 6 D01F C08J Recherchierte aber meht zum Mindesprüftsoff gehörende Veröffentlichungen, soweit deme unter die recherchierten Getrete fallen Während der internationalen Racherche konnaktierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffendlichung, sowat erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. 1-6,8,9, EP,A,O 541 050 (INVENTA AG) 12.Mai 1993 X 11-16, 18-20 siehe das ganze Dokument 1,2,4,8, WO,A,93 07213 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND X 9.18-20 COMPANY) 15.April 1993 siehe das ganze Dokument 1-3,5,6, WO.A.92 02559 (CERESTAR HOLDING BV) X 8,9 20.Februar 1992 siehe das ganze Dokument -/--Weitere Veröffentlichungen und der Fortnetzung von Feld C zu entnehmen X Siehe Anhang Patentfamilie T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffendicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den all gemeinen Stand der Technik definiert, aber micht als besonders bedeutnam anzuschen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theoric angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung micht als neu oder auf erfindenscher Tängkeit beruhend betrachtet werden 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsasspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung helegt werden. Veröffendichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindun kann meht als auf erfinderischer Tängkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffendichung mit unter oder mehreren anderen Veröffendichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbundung für einen Fachmann nahelliegend ist mil oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie overöffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Bematsung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist was fibri) Absendedatum des internationalen Recherchenbericht Datum des Abschlumes der internationalen Recherche 19 -04- 1996 10.April 1996 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentami, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo al, Pate (+31-70) 340-3016 Tarrida Torrell, J

Formbiett PCT/ISA/218 (Biett 2) (Juli 1992)

Internation a Airtemetichem
PCT/18 95/01142

DATABASE WPI Section Ch, Week 9227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 92-222334 & JP,A,04 146 217 ( TORAY IND INC), 20.Mai 1992 siehe Zusammenfassung  DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 91-082832 & JP,A,03 027 109 ( HAGIHARA KOGYO KK), 5.Februar 1991 siehe Zusammenfassung  EP,A,0 542 155 (TOMKA IVAN) 19.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  EP,A,0 596 437 (FLUNTERA AG) 11.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,90 05161 (TOMKA IVAN) 17.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	/ 01142	PCT/1B 95/0114	ALE MERCHANIC LOCA AND RETURNS HARRING COMM	1077
DATABASE WPI Section Ch, Week 9227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 92-222334 & JP,A,04 146 217 ( TORAY IND INC), 20.Mai 1992 siehe Zusammenfassung  DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 91-082832 & JP,A,03 027 109 ( HAGIHARA KOGYO KK), 5.Februar 1991 siehe Zusammenfassung  EP,A,0 542 155 (TONKA IVAN) 19.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  EP,A,0 596 437 (FLUNTERA AG) 11.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,90 05161 (TOMKA IVAN) 17.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	Betr. Ansoruch Nr.	7-1- 18- A		
Section Ch, Week 9227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 92-222334 & JP,A,04 146 217 ( TORAY IND INC), 20.Mai 1992 siehe Zusammenfassung  DATABASE WPI Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 91-082832 & JP,A,03 027 109 ( HAGIHARA KOGYO KK), 5.Februar 1991 siehe Zusammenfassung  EP,A,0 542 155 (TONKA IVAN) 19.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  EP,A,0 596 437 (FLUNTERA AG) 11.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,90 05161 (TOMKA IVAN) 17.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	ner. Ampruca Nr.	menden i gire ger. Ar	ed campaig out a designative and the same trion on near Without and in paracut i	KTREE BOLKS
Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 91-082832 & JP,A,03 027 109 ( HAGIHARA KOGYO KK), 5.Februar 1991 siehe Zusammenfassung  A EP,A,0 542 155 (TOMKA IVAN) 19.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  A EP,A,0 596 437 (FLUNTERA AG) 11.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  A WO,A,90 05161 (TOMKA IVAN) 17.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  A WO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  A WO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	1,2,4,6,8,9,18		Section Ch, Week 9227 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 92-222334 & JP,A,04 146 217 ( TORAY IND INC), 20.Mai 1992	X
in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  EP,A,0 596 437 (FLUNTERA AG) 11.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,90 05161 (TOMKA IVAN) 17.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	10,17,18	1	Section Ch, Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 91-082832 & JP,A,03 027 109 ( HAGIHARA KOGYO KK) , 5.Februar 1991	x
in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  MO,A,90 05161 (TOMKA IVAN) 17.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  MO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31.Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  MO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	1-20	]	in der Anmeldung erwähnt	A
in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,91 16375 (TOMKA IVAN) 31.0ktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	1-20	1	in der Anmeldung erwähnt	A
in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument  WO,A,92 20740 (TOMKA IVAN) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	1-20	1	in der Anmeldung erwähnt	A
1992 in der Anmeldung erwähnt	1-20		in der Anmeldung erwähnt	A
	1-20		1992 in der Anmeldung erwähnt	A

Internation : Alternationer
PCT/IB 95/01142

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0541050	12-05-93	DE-A- 413669 AU-B- 65643 AU-B- 281819 CA-A- 208234	3 02-02-95 2 13-05-93 0 08-05-93
		FI-A- 92496: JP-A- 523971: ZA-A- 920858:	9 17-09-93 7 24-05-93
WO-A-9307213	15-04-93	US-A- 521964 AU-B- 275159; AU-B- 276299; WO-A- 930719; US-A- 529598;	2 03-05-93 2 03-05-93 9 15-04-93
WO-A-9202559	20-02-92	AT-T- 13183 DE-D- 6911567 EP-A- 049505 JP-T- 550168 US-A- 527577	3 01-02-96 6 22-07-92 6 02-04-93
EP-A-0542155	19-05-93	AU-B- 283639 CA-A- 208205 HU-A- 6499 JP-A- 620704 US-A- 528005	1 15-05-93 2 28-03-94 7 26-07-94
EP-A-0596437	11-05-94	DE-A- 423753 BR-A- 930447 CN-A- 108822	7 26-07-94
WO-A-9005161	17-05-90	AT-T- 12143 AU-B- 62093 AU-B- 442798 CA-A- 200158 DE-D- 5890919 EP-A- 039781 GR-B- 100044 HU-B- 21058 JP-B- 706495 JP-T- 350211	4 27-02-92 9 28-05-90 7 03-05-90 1 24-05-95 9 22-11-90 8 30-07-92 7 29-05-95 2 12-07-95

Internation a Aktomasschen
PCT/IB 95/01142

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WD-A-9005161		KR-B- NO-B- US-A-	9505508 176401 5362777	24-05-95 19-12-94 08-11-94
WO-A-9116375	31-10-91	CH-A- AU-B- AU-B- EP-A- HU-B- JP-T-	680590 637685 7481591 0479964 212028 4506832	30-09-92 03-06-93 11-11-91 15-04-92 29-01-96 26-11-92
WO-A-9220740	26-11 <b>-92</b>	DE-A- AT-T- AU-B- DE-D- EP-A- HU-A,B JP-T- US-A-	4116404 113635 1670592 59200729 0539544 68437 6500149 5314934	19-11-92 15-11-94 30-12-92 08-12-94 05-05-93 28-06-95 06-01-94 24-05-94